

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Vedran Horgas

Zagreb, godina 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Fakultetu strojarstva i brodogradnje uz potrebne konzultacije, savjete i uporabu navedene literature.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom studiranja.

Posebno se zahvaljujem mentoru dr. sc. Božidaru Matijeviću na savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Vedran Horgas



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **VEDRAN HORGAS**

Mat. br.: 0035186005

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Termodifuzijski postupak boriranja čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Thermo diffusion process boriding of steels**

Opis zadatka:

Boriranje (Boriding ili Boronizing) je termo-kemijski proces koje se može primijeniti kod željeznih i neželjeznih materijala kao i kod tvrdog metala u svrhu povećanja otpornosti na trošenje. Postupak uključuje zagrijavanje materijala u rasponu od 700 do 1000 °C u trajanju od 1 do 12 sati u mediju bogatim borom. Medij za boriranje može biti: granulati, pasta, tekuće sredstvo ili plinoviti medij. Također se u literaturi spominje i mogućnost boriranja u plazmi. Najčešća je primjena postupka boriranja je u granulatu. Sastav granulata za boriranje je uglavnom nepoznat i u literaturi se susrećemo samo s komercijalnim nazivima granulata.

U ovom radu potrebno je opisati postupke boriranja čelika te u eksperimentalnom dijelu rada provesti boriranje u granulatu nekomercijalnog sastava.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SAŽETAK.....	4
1. UVOD.....	5
2. Bor	7
3. Općenito o boriranju	8
3.1. Svojstva boridnih površina.....	9
3.2. Primjena boriranja	14
3.3. Postupci boriranja.....	17
3.3.1. Boriranje u krutom sredstvu	18
3.3.2. Boriranje u pasti	20
3.3.3. Boriranje u kapljevitom sredstvu	20
3.3.4. Boriranje u plinu.....	21
3.4. Toplinska obrada nakon boriranja	21
4. Pregled dosadašnjih istraživanja postupaka boriranja	23
5. Mehanizmi trošenja konstrukcijskih dijelova i alata	25
5.1. Abrazija	25
5.2. Adhezija	26
5.3. Umor površine.....	27
5.4. Tribokorozija	28
5.5. Erozija	29
6. Postupci površinske obrade materijala	31
6.1. Mehaničko modificiranje površine.....	32
6.2. Toplinsko modificiranje površine	33
6.3. Toplinsko-kemijsko modificiranje površine	34
6.4. Toplinsko prevlačenje	34
6.5. Mehaničko prevlačenje	34
6.6. Toplinsko-mehaničko prevlačenje	35
6.7. Kemijsko prevlačenje	35
6.8. Elektrokemijsko prevlačenje	35
7. Karakterizacija površinskih slojeva.....	37
7.5.1. Metalografska metoda	40
7.5.2. Spektrometrijska analiza	41
8. Eksperimentalni dio	43
8.1. Priprema uzoraka za analizu mikrostrukture.....	43
8.1.1. Izrezivanje	43
8.1.2. Zalijevanje uzorka	44
8.1.3. Brušenje uzorka.....	44
8.1.4. Poliranje uzorka.....	45
8.1.5. Nagrizanje uzorka	45
8.2. Metalografska metoda	45
8.3. Spektrometrijska analiza	47

9. ZAKLJUČAK.....	49
LITERATURA.....	50
Prilozi	52

POPIS SLIKA

Slika 1: Usporedba trošenja neobrađenih, nitriranih i boriranih čelika.....	11
Slika 2: Korozija visoko legiranih čelika u rastaljenom cinku.....	11
Slika 3: Korozijska postojanost boridnih i neobrađenih čelika AISI 1045 (Ck45) pri 56 °C. .	12
Slika 4: Borirani dio pumpe	14
Slika 5: Borirani dijelovi za proizvodnju staklenih proizvoda.....	15
Slika 6: Kuglični ventil	15
Slika 7: Borirani vijci za ekstrudiranje.....	16
Slika 8: Borirani dijelovi automobila	16
Slika 9: Rotirajući disk za transport vapna.....	17
Slika 10: Jedinični događaj abrazije [13]	25
Slika 11: Jedinični događaj adhezije [13]	26
Slika 12: Jedinični događaj umora površine [13].....	27
Slika 13: Jedinični događaj tribokorozije [13]	29
Slika 14: Erozijsko trošenje [14].....	29
Slika 15: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [1].....	31
Slika 16: Osnovne vrste odstupanja površine: a) neparalelnost, b) valovitost,.....	37
Slika 17: Shmaltz-ov model strukture rubnog sloja bez prevlake [15].	38
Slika 18: Svojstva rubnog sloja [15].	38
Slika 19: Četiri vrste granica između podloge i prevlake: a) oštra granica, b) kemijski spoj, .	39
Slika 20: Spectrumat 850 GDS, Leco	40
Slika 21: Princip mjerenja dubine boridnog sloja metalografskom metodom.....	41
Slika 22: Prikaz postupka izrezivanja dijela uzorka pile.....	43
Slika 23: Prikaz uređaja za kapsuliranje	44
Slika 24: Svjetlosni mikroskop OLYMPUS GX51.....	46
Slika 25: Mikrostruktura boridnog sloja C45, povećanje 200x	46
Slika 26: Raspored koncentracija elemenata po dubini boridnog sloja	48

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mikrotvrdoće različitih tipova borida [8].....	10
Tablica 2. Usporedba tvrdoća postignutih različitim postupcima toplinske obrade [8].....	12
Tablica 3. Vrste sredstava za boriranje [11, 12].....	17
Tablica 4: Rezultati mjerenja dubine boridnog sloja	47

SAŽETAK

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova i alata često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji a time i na ekonomičnost primjene. Iz tog se razloga posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina. U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer njihovom primjenom značajno zavisi kvaliteta proizvoda. Razvoj tehnologija inženjerstva površina je jako intenzivan i povezan je s razvojem tehnike na mnogim osnovnim područjima znanstvenog rada i tehnologije.

Cilj ovog rada je opisati trenutno stanje termodifuziskog postupka boriranja, koji se primjenjuje u inženjerstvu površina zbog poboljšanja svojstava strojnih dijelova, s ciljem proizvodnje proizvoda visoke kvalitete.

Ključne riječi: boriranje, boridni sloj, difuzija, nelegirani čelici, nazubljenost boridnih sloja

1. UVOD

Inženjerstvo površina, disciplina u sklopu koje se razvijaju niz postupaka kojima se efektivno djeluje na površinska svojstva materijala i time omogućava njihova sigurna i učinkovita primjena u različitim uvjetima trošenja materijala. Inženjerstvo površina, kao novija znanstvena i stručna disciplina, intenzivno se razvija zbog velikog utjecaja na trajnost, pouzdanost i ekonomičnost elemenata konstrukcija u mnogim tehničkim disciplinama. Razvijaju se novi postupci modificiranja i prevlačenja kojima se postižu izvrsna tribološka i kemijska svojstva metalnih površina.

U svrhu osiguranja što duljeg i pouzdanijeg rada alata i elemenata konstrukcija, osim ispravnog odabira materijala, nužno je odabrati i odgovarajući postupak toplinske obrade. Sveukupno se može reći da je teško, ili veoma skupo, pronaći i koristiti materijal koji bi ispunio sve zahtjeve koji se pri tome postavljaju. U novije vrijeme za rješavanje tog problema koriste se jeftiniji konstrukcijski materijali kojima se naknadnom toplinskom obradom ostvaruju odgovarajući zahtjevi na svojstva. Znanstvena disciplina koja je rješenje za takvu problematiku je inženjerstvo površina – koja za cilj ima razvoj i primjenu različitih postupaka kojima se, djelujući na svojstva površinskih slojeva, osigurava uspješna primjena u različitim uvjetima trošenja. Tehnologije koje se pri tome razvijaju, u industrijski razvijenim zemljama označavaju se kao ključne tehnologije [1].

Jedan od postupaka razvijenih u području inženjerstva površina je i postupak boriranje.

Boriranje je postupak kod kojeg na povišenim temperaturama atomi bora difundiraju u površinske slojeve predmeta i s atomima osnovnog materijala u površinu čelika stvaraju tvrde slojeve željeznih borida. Nastali slojevi, karakteristične nazubljene morfologije, postižu tvrdoće od 1800 do 2100 HV što predstavlja višestruko povećanje površinske tvrdoće u odnosu na tvrdoću osnovnog materijala. U slučaju da se radi o čelicima u površinskim slojevima može doći do stvaranja jedne (Fe_2B) ili dvije ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$) faze. Iako je tvrdoća FeB (1800 – 2100 HV) nešto veća od tvrdoće Fe_2B (1400 – 1600 HV), može se reći da je FeB zbog svoje krhkosti nepoželjan.

Na postupak boriranja utječe niz faktora, poput temperature i trajanja boriranja, kemijskog sastava materijala i sredstva u kojem se boriranje provodi. Dosadašnja istraživanja kinetike nastanka boridnih slojeva uglavnom su bila usmjerena na dobivanje funkcijske veze između prosječne debljine boridnog sloja o temperaturi i trajanju boriranja za različite materijale i sredstva za boriranje. [2]

Za razliku od ostalih slojeva koji frontalno rastu i paralelni su s površinom, željezne boride karakterizira nazubljena morfologija. Nazubljeni izgled u direktnoj je vezi s ponašanjem sloja tijekom eksploatacije. Manje nazubljeni slojevi slabije prijanjaju uz osnovni materijal te se tijekom eksploatacije često lome i odvajaju od površine značajno smanjujući željena svojstva. Kompaktni dio boridnog sloja i njegova nazubljenost ovisni su o temperaturi i trajanju boriranja, te kemijskom sastavu čelika na kojem se primjenjuje proces boriranja.

Poznavanje zakonitosti koje opisuju utjecaj ovih parametara, bilo bi moguće ciljano odrediti parametre boriranja za željenu strukturnu kombinaciju boridnih slojeva.

Analizom utjecaja tehnoloških parametara boriranja (temperature i trajanja) i kemijskog sastava nelegiranih čelika na kinetiku nastanka boridnih slojeva, uočava se promjena volumenskog udjela karbidnih faza te promjena tvrdoće po poprečnom presjeku sloja.

Osnovnim zakonima difuzije mogu se utvrditi vrijednosti faktora frekvencije i aktivacijske energije za difuziju bora za ispitivane čelike. Analiza je pokazala da postoji funkcijska povezanost faktora frekvencije i aktivacijske energije o kemijskom sastavu nelegiranih čelika. Moguće je određivanje vrijednosti aktivacijske energije i faktora frekvencije na osnovu sadržaja ugljika u nelegiranim čelicima, a samim time i određivanje dubine boridnog sloja u zavisnosti o temperaturi, trajanju i sastavu nelegiranog čelika [2].

2. Bor

Bor (prema boraks), simbol B (borum), kemijski element (atomski broj 5, relativna atomska masa 10,811, gustoća 2,34 g/cm³), amorfni smeđi prah ili teško taljivi kristali vrlo velike tvrdoće (9,5 po Mohsovoj ljestvici). U prirodi se nalazi u mineralima kao što su boraks, kernit, boracit, kolemanit i dr. Elementarni bor dobiva se redukcijom borova oksida magnezijem ili borova klorida vodikom u električnom luku. Bor se primjenjuje u proizvodnji polikristalastih anorganskih vlakana, dodaje se poluvodičima, legirni je element za povećanje tvrdoće čelika, a borov izotop ¹⁰B u nuklearnim reaktorima za apsorpciju neutrona. Bor je u spojevima trovalentan. Borna kiselina, H₃BO₃, u obliku bijelih kristala dobiva se u Toskani kondenziranjem vulkanske pare koja izlazi iz zemlje ili djelovanjem kiseline na boraks. Upotrebljava se u proizvodnji stakla, keramike, emajla, za vatrootporne impregnacije i sl. Najvažniji je borov spoj je boraks, koji služi za dobivanje gotovo svih drugih borovih spojeva, za proizvodnju optičkog i laboratorijskog (borosilikatnog) stakla, emajla, za glazure, kao taljivo pri lemljenju, dodatak sredstvima za pranje, u kozmetici i u medicini kao antiseptik. Spojevi bora s vodikom, borani, strukturno su zanimljivi zbog manjka valentnih elektrona i zbog pretpostavke o tzv. tricentričnoj vezi u molekuli. Borani, kojih je glavni predstavnik diboran, B₂H₆, služe za hidroboriranje u organskoj sintezi i kao raketna goriva, a kombinirani hidridi (boranati, borhidridi, npr. LiBH₄) kao važna redukcijska sredstva. Borov(III) klorid, BCl₃, najvažniji borov halogenid, služi u metalurgiji i kao katalizator. Boridi, binarni spojevi bora s metalima, vrlo su tvrdi, kemijski postojani i pokazuju poluvodička svojstva, pa se rabe u elektronici. Borov karbid, B₄C, i borov nitrid, BN, odlikuju se velikom kemijskom i toplinskom postojanošću, a po tvrdoći su gotovo jednaki dijamantu. Upotrebljavaju se kao abrazivi, a nitrid još i u gradnji komora za izgaranje i sapnica za rakete, u gradnji pumpi, kalupa i proizvodnji sintetskih vlakana. [3]

3. Općenito o boriranju

Alati, strojni elementi ili elementi konstrukcija u svom radnom vijeku izloženi su nekoj vrsti trošenja. U određenim uvjetima eksploatacije, svojstva površine često su ključna za njihov pouzdan i dug rad. S tim ciljem se razvijaju različiti postupci u inženjerstvu površina čija je zadaća postizanje željenih površinskih svojstava. Obzirom na temeljne zakonitosti kemije i fizike ti postupci dijele se na postupke modifikiranja i postupke prevlačenja. Kod postupaka modifikiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala, dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini.

Modificiranje i prevlačenje mogu se provoditi mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima, kao i kombinacijom dva ili više procesa. Površinski slojevi koji pri tome nastaju, od osnovnog materijala razlikuju se u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava [1].

Difuzijski slojevi nastaju pri povišenim temperaturama uslijed difuzije atoma metala ili nemetala u površinu osnovnog materijala. Pri tome dolazi do promjene kemijskog sastava površinskih slojeva u kojima nastaju nove faze.

Postoje dva načina difuzijskog poboljšavanja površinskih slojeva:

- uslijed difuzije atoma malog promjera dolazi do stvaranja intersticijskih čvrstih otopina u površinskim slojevima metala,
- kemijskom reakcijom između difundirajućih atoma i atoma osnovnog materijala pri čemu se u površinskim slojevima stvaraju novi spojevi [4].

Boriranje je postupak kod kojeg na povišenim temperaturama atomi bora, zahvaljujući malom promjeru i velikoj mobilnosti, difundiraju u površinske slojeve, tvoreći s atomima osnovnog materijala jednofazne ili višefazne intermetalne spojeve. Nastali spojevi, boridi, iznimno su visoke tvrdoće, što boriranim površinama daje visoku otpornost na abrazijsko trošenje. Osim toga, boriranjem se povećava i otpornost na adhezijsko trošenje te postojanost na koroziju uslijed djelovanja kiselina. Sve navedeno znači, da je uz pravilan izbor parametara boriranja te uz pravilan odabir materijala i debljine boridnog sloja ovim postupkom moguće produljiti radni vijek strojnih elemenata za 3 da 10 puta [5]. Zbog tih razloga boriranje je u mnogim primjenama zamijenilo postupke cementiranja, nitriranja i nitrokarburiranja.

Iako se boriranje prvenstveno provodi na legurama na bazi željeza, ovaj postupak je pogodan i za legure na bazi Ni, Co, Ti, W, Mo te za sinterirane karbide. Boriranje nelegiranih čelika provodi se na temperaturama 800 do 1050 °C (u austenitnom području) najčešće u trajanju od 1 do 12 h. Nastali slojevi mogu biti jednofazni (Fe_2B) ili dvofazni ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$). Takvi slojevi karakterističnog su nazubljenog izgleda i postižu tvrdoće 1800 do 2100 HV. Iako je tvrdoća FeB nešto viša od tvrdoće Fe_2B , ova faza se zbog svoje krhkosti smatra nepoželjnom.

3.1. Svojstva boridnih površina

Prednosti boriranja u odnosu na druge termokemijske postupke površinske toplinske obrade su:

- visoka tvrdoća boridnih površina,
- postojanost tvrdoće na povišenim temperaturama,
- visoka otpornost na trošenje (abraziju, adheziju, eroziju, kavitaciju),
- velika postojanost na djelovanje neoksidirajućih kiselina (klorovodične, sumporne i fosforne kiseline) i lužina,
- mogućnost toplinske obrade nakon boriranja,
- otpornost na oksidaciju na temperaturama do 850 °C,
- otpornost na agresivno djelovanje rastaljenih metala [5, 6].

Nedostaci boriranja su:

- skuplji postupak od cementiranja i nitriranja,
- promjena dimenzija prilikom boriranja,
- zanemarivo povećanje otpornosti na zamor materijala,
- negativan utjecaj na dinamičku izdržljivost [6, 7].

Tijekom boriranja u površinskim slojevima metala stvaraju se jednofazni ili višefazni boridi. Mikrotvrdoće borida koji nastaju boriranjem različitih materijala prikazane su u tablici 1.

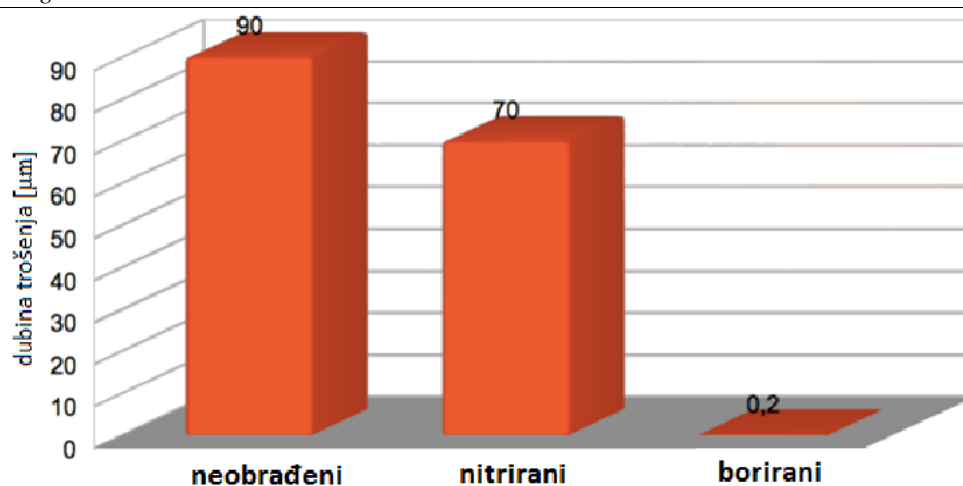
Tablica 1. Mikrotvrdoće različitih tipova borida [8]

Osnovni materijal	Konstituirajuće faze u boridnom sloju	Mikrotvrdoća sloja, HV 0,1	Temperatura taljenja, °C
Fe	FeB	1900 – 2100	1550
	Fe ₂ B	1800 – 2000	1389
Co	CoB	1850	
	Co ₂ B	1500 – 1600	
	Co ₃ B	700 – 800	
Ni	Ni ₄ B ₃	1600	
	Ni ₂ B	1500	
	Ni ₃ B	900	
Mo	Mo ₂ B	1660	2000
	MoB ₂	2330	~ 2100
	Mo ₂ B ₅	2400 – 2700	2100
W	W ₂ B ₅	2600	2300
Ti	TiB	2500	~ 1900
	TiB ₂	3370	2980
Nb	NbB ₂	2200	3050
Ta	TaB ₂	2500	3200

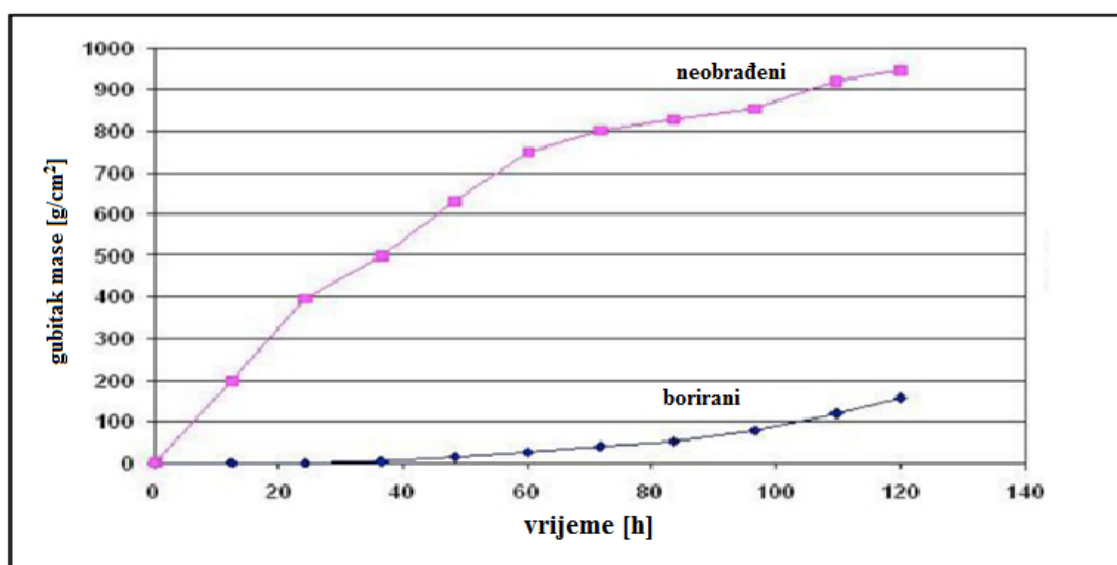
Iz tablice 1 je vidljivo da se boridi odlikuju iznimno visokim vrijednostima tvrdoća uz visoke temperature taljenja. Usporedba vrijednosti površinskih tvrdoća dobivenih boriranjem različitih čelika u odnosu na tvrdoće dobivene drugim postupcima površinske toplinske obrade i tvrdoće drugih tvrdih materijala prikazane su u tablici 2.

Na slici 1 prikazana je usporedba trošenja neobrađenih, nitriranih i boriranih čelika.

Na slici 2 prikazana korozija visoko legiranih čelika u rastaljenom cinku u neobrađenom i boriranom stanju.

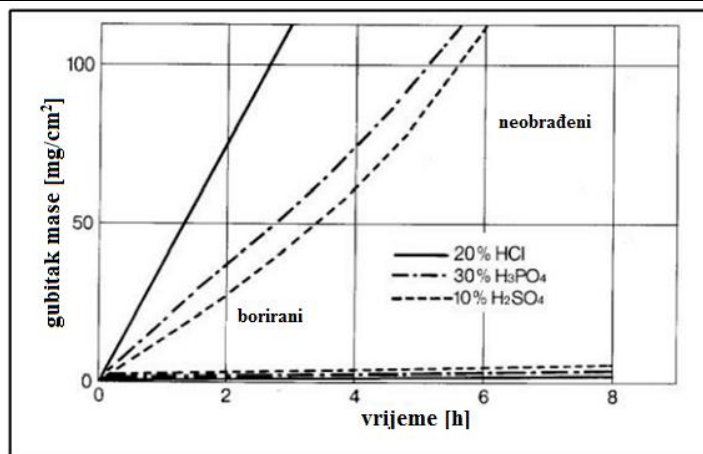


Slika 1: Usporedba trošenja neobrađenih, nitriranih i boriranih čelika.



Slika 2: Korozijska otpornost visoko legiranih čelika u rastaljenom cinku.

Slika 3 prikazuje postojanost boridnih i neobrađenih čelika AISI 1045 (Ck45) pri 56°C.



Slika 3: Korozijska postojanost boridnih i neobrađenih čelika AISI 1045 (Ck45) pri 56 °C.

Tablica 2. Usporedba tvrdoća postignutih različitim postupcima toplinske obrade [8]

Materijal	Mikrotvrdoća, HV 0,1
Borirani niskouglični čelik	1600
Borirani AISI H13 čelik	1800
Borirani AISI A2 čelik	1900
Kaljeni čelik	900
Poboljšani AISI H13 čelik	540 – 600
Poboljšani AISI A2 čelik	630 – 700
Brzorezni čelik BM42	900 – 910
Nitrirani čelici	650 – 1200
Cementirani niskouglični čelici	650 – 950
Tvrdo kromirani čelici	1000 – 1200
WC + Co	1160 – 1820 (HV30)
Al ₂ O ₃ + TiC + ZrO ₂ keramika	1483 (HV30)
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
Dijamant	> 10000

Iz tablice 2 vidi se da se boriranjem postižu površinske tvrdoće značajno veće od tvrdoća postignutih drugim postupcima površinskog otvrdnuća. Velike tvrdoće boridnih slojeva osiguravaju dobru otpornost na abrazijsko trošenje. Boridne slojeve također odlikuje i izvrsna

otpornost na trošenje na temperaturama iznad 650 °C, budući da se na toj temperaturi stvara tanki oksidni film na površini koji smanjuje faktor trenja [9].

Debljina boridnih slojeva obično se određuje prema namjeni strojnog dijela i vrsti materijala koji se borira. Tanki slojevi (15 – 20 µm) prvenstveno se koristi u cilju zaštite od adhezijskog trošenja (na primjer kod alata za štancanje), dok se deblji slojevi (25 – 125 µm) preporučuju za zaštitu od abrazijskog i erozijskog trošenja. Uobičajene debljine za niskouglične i niskolegirane čelike kreću se u rasponu od 50 do 250 µm, dok se debljine slojeva za visokolegirane čelike kreću u rasponu od 25 do 75 µm [8].

Za boridne slojeve karakteristična je pojava da bor iz površine reagira s atmosferskom vlagom i tvori bornu kiselinu, supstancu koja ima slojevit strukturu, sličnu strukturi grafita. Takav prirodni lubrikant utječe na smanjenje trenja, a samim tim i na trošenje [6].

Boriranje također poboljšava i korozijsku postojanost čelika. Pokus koji to dokazuje, sastoji se od uranjanja boridnih uzoraka u vruću 18 % otopinu klorovodične kiseline, dolazi do potpunog rastvaranja osnovnog materijala, dok je boridni sloj ostao gotovo netaknut [10].

Prilikom boriranja dolazi do „burenja“ materijala, odnosno do porasta volumena uslijed stvaranja borida. Promjena dimenzija uglavnom ovisi o vrsti materijala i debljini boridnog sloja. Iako porast dimenzija najčešće iznosi 20 do 25 % debljine sloja, kod visokolegiranih čelika može iznositi i do 80 % debljine sloja [10]. Zbog toga se prije boriranja dijelova provodi pokusno boriranje na uzorcima izrađenima od istog materijala kojima bi se utvrdile promjene dimenzija. Utvrđenu promjenu dimenzija potrebno je uzeti u obzir pri dimenzioniranju, te dijelove koji će se borirati izraditi na odgovarajuću podmjeru.

Što se deformacija oblika tiče, one su vrlo male obzirom da je brzina ugrijavanja i hlađenja kod boriranja mala. Do deformacija može doći zbog oslobađanja zaostalih napetosti. Stoga je prije završne strojne obrade, a prije boriranja, poželjno provesti žarenja radi uklanjanja zaostalih napetosti. Za boriranje u krutom sredstvu može se reći da je moguće praktički izbjeći deformacije čak i u slučaju dugačkih vitkih dijelova [10].

Kada govorimo o površinskoj hrapavosti, boriranje negativno utječe na površinske hrapavosti finije od 3 μm . Finije površine boriranjem pogrubit će na ovu razinu, dok pri boriranju hrapavih površina neće doći do dodatnog pogrubljenja. Zbog toga se može reći da u velikom broju slučajeva, nakon boriranja nije potrebna naknadna strojna obrada, što je i povoljno jer je naknadna strojna obrada otežana zbog velikih površinskih tvrdoća. Ukoliko ipak postoji potreba za naknadnom strojnom obradom, nužno je koristiti dijamantne alate i brusne ploče od korunda ili silicijevog karbida slične tvrdoće [10].

3.2. Primjena boriranja

Zbog odličnih triboloških svojstava, prvenstveno otpornosti na abrazijsko i adhezijsko trošenje, boriranje se primjenjuje za strojne elemente kao što su: čahure, valjci, dijelovi ventila, hidrauličke spojnice, vodilice, vratila, vretena, sapnice, vijčanici, zupčanici s kosim zupcima i dr.

Boriranje se također primjenjuje za alate i dijelove alata poput: dijelova uređaja za ekstruziju i injekcijsko brizganje, matrica za probijanje, prešanje i duboko vučenje, dijelove kalupa, alate za savijanje, vučenje žice, valjke za oblikovanje, očvršćivanje i gravitiranje, alate za prešanje. Slika 4 prikazuje borirani dio pumpe.



Slika 4: Borirani dio pumpe

Zbog korozijske postojanosti ovaj postupak primjenjuje se za dijelove koji će tijekom rada biti izloženi agresivnom djelovanju rastaljenih metala (cijevi za transport rastaljenih neželjeznih metala poput aluminija, cinka, legura kositra) te za korozijski postojane cijevi za transport vinil – klorida i slično. [2]

Konkretni primjeri koji slijede govore o produljenju radnog vijeka koje se postiglo boriranjem.

Slika 5 prikazuje borirane dijelove za proizvodnju staklenih boca. Dijelovi se boriraju u svrhu lakšeg odvajanja stakla od metala.



Slika 5: Borirani dijelovi za proizvodnju staklenih proizvoda

U kemijskoj industriji problem trošenja sapnica za uljne gorionike i sapnica za odlaganje tekućeg otpada riješen je boriranjem. Polazak ulja, pare i tekućeg otpada pod tlakom od 8 bara uzrokovao je veliko trošenje sapnica. Boriranjem se radni vijek ovih elemenata izrađenih od čelika C45E produljio 2 do 3 puta [5]. Slika 6 prikazuje kuglični ventil.



Slika 6: Kuglični ventil

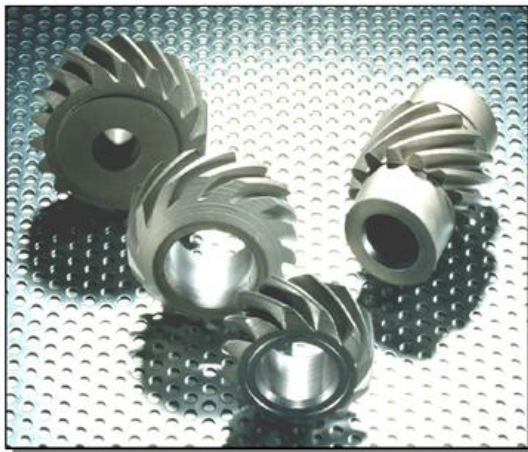
Tu su i primjeri primjene boriranja u proizvodnji poli(vinil – klorida). Uslijed djelovanja pare i solne kiseline dolazilo je do velikog trošenja cijevi izrađenih od čelika X5CrNiMo17 – 12 – 2 koje služe za transport poli(vinil – klorida). Nakon boriranja radni vijek cijevi se produljio s pola, na više od dvije godine. Dalje, boriranjem nepovratnih ventila i cilindara za ekstrudiranje staklom ojačane plastike njihov se radni vijek produljio s 300 na 6000 h [5].

Boriranjem se radni vijek perforiranih traka izrađenih od nehrđajućeg čelika (s 17 % Cr) koje se koriste u industriji duhana produljio 25 puta. U proizvodnji kave, diskovima za mljevenje kave se radni vijek produljio 5 puta [6]. Slika 7 prikazuje borirane vijke za ekstrudiranje.



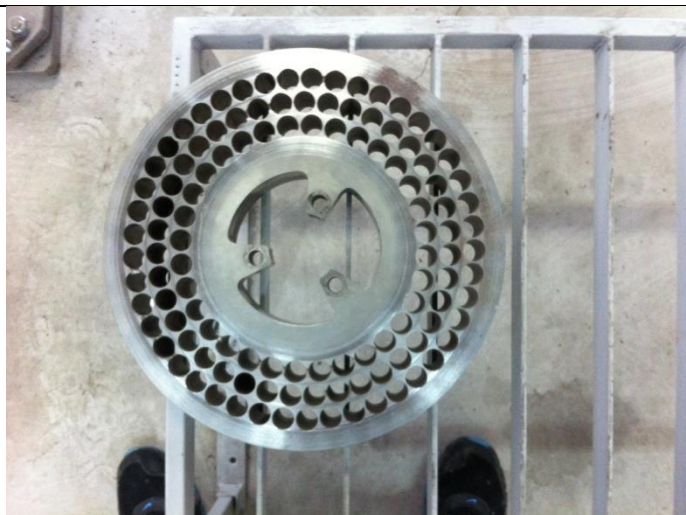
Slika 7: Borirani vijci za ekstrudiranje

U automobilskoj industriji tu je primjer pogonskih zupčanika uljnih pumpi čije su se performanse boriranjem toliko popravile da su postale standardni dio nekih modela Volkswagenovih automobila [6]. Slika 8 prikazuje borirane dijelove automobila.



Slika 8: Borirani dijelovi automobila

Rotirajući disk uređaja za transport vapna prikazan na slici 9 nakon primjene postupka boriranja produljen mu je radni vijek za nekoliko puta.



Slika 9: Rotirajući disk za transport vapna

3.3. Postupci boriranja

Konvencionalni postupci boriranja se prema agregatnom stanju sredstva za boriranje dijele na:

- boriranje u krutom sredstvu,
- boriranje u kapljevitom sredstvu,
- boriranje u plinovitom sredstvu.

Sredstva za različite postupke boriranja prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Vrste sredstava za boriranje [11, 12]

Agregatno stanje sredstva za boriranje	Sastav	Postupak
Plin	BF ₃ , BCl ₃	Plinovito sredstvo za boriranje na temperaturi obrade struji preko predmeta ugrijanog indukcijски ili u cijevnoj peći.
	BBr ₃ čisti ili vodik	
	B ₂ H ₆ + vodik	
	(CH ₃) ₃ B/(C ₂ H ₅)B	
	Na ₂ B ₄ O ₇ (+NaCl/ B ₂ O ₃)	Elektroliza – predmet je katoda, grafit ili platina su anoda.
	HBO ₂ + NaF	

Kapljevina	Bor ili čvrsti borovi spojevi u fluoridnim taljevinama	Elektroliza – predmet je katoda, a sredstvo za boriranje anoda. Kupka je fluoridna.
	$B_4C(+NaCl/+BaCl_2+NaBF_4)$	Uronjava se u rastaljenu sol, bez elektrolize.
	Vodena otopina $Na_2B_4O_7$	Indukcijsko ugrijavanje u vodenoj otopini.
Krutina	$B_4C+Na_3AlF_6$ +etilsilikat	Indukcijsko ugrijavanje nakon nanošenja paste.
	Ferobor+ Na_3AlF_6 +vodeno staklo	
	Amorfni bor (+aktivator)	Ugrijavanje u komornoj peći.
	Ferobor (+aktivator)	Pakovanje u prašak ili (parcijalno) premazivanje pastom.
	B_4C +aktivator	

3.3.1. Boriranje u krutom sredstvu

Boriranje u krutom sredstvu je najstariji i najčešće korišteni postupak boriranja. Prema načinu provođenja i korištenoj opremi, ovaj postupak sličan je cementiranju u krutom sredstvu.

Postupak se provodi na način da se prethodno pripremljeni dijelovi stavljaju u kutije izrađene od čeličnog lima i sa svih strana oblažu praškom za boriranje. Pri tome se mora voditi računa o tome da debljina sloja praška za boriranje sa svih strana predmeta iznosi minimalno 8 do 10 mm [11,12]. Ovakav sloj osigurat će jednoliko boriranje.

Kutija se potom zatvara, a za razliku od cementiranja, poklopac kutije nije potrebno omazivati glinom [11,12]. Nakon pakiranja kutija se stavlja u peć zagrijanu na temperaturu boriranja. Na toj temperaturi aktivator će reagirati sa sredstvom bogatim borom te će doći do stvaranja plinovitih spojeva bora. Kada plin dođe u dodir s površinom, disocira se i omogućuje boru difuziju u površinske slojeve obratka [6].

Trajanje boriranja ovisi o željenoj debljini boridnog sloja i obično se kreće u rasponu od 1 do 12 sati [8].

Nakon završetaka boriranja, kutije se vade iz peći i hlade na zraku. Ukoliko se boriraju materijali skloni deformacijama, kutije se hlade u peći.

U slučaju da trajanje boriranja nije predugo, prašak za boriranje može se koristiti više puta. Prilikom ponovnog boriranja potrebno je u stari prašak dodati 30 do 40 % svježeg praška i dobro ga izmiješati s recikliranim. Takvu smjesu moguće je koristiti 5 do 6 puta. U slučaju dugotrajnog boriranja (20 i više sati) ne može se koristiti reciklirani prašak [8,10].

Prašak za boriranje je smjesa koja se sastoji od tri komponente:

- inertna ispuna postojana na visokim temperaturama,
- aktivnog sredstva koje odaje bor,
- aktivatora koji djeluje na difuziju i ubrzava reakcije pri boriranju.

Kao aktivna sredstva koja odaju bor koriste se amorfni bor, ferrobor ili borov karbid (tablica 2.3.). Amorfni bor i ferrobor imaju veći borni potencijal i osiguravaju dobivanje debljih slojeva, ali su skuplji od borovog karbida [8].

Nedostatak amornog bora je njegova visoka cijena. Osim toga, primjenom ovog sredstva teško se može postići kompaktan sloj borida. Kao aktivator za amorfni bor koriste se amonijev klorid ili mješavina amonijevog klorida i aluminijevog oksida [2].

Ferobor se koristi u smjesi s aluminijevim oksidom, a kao aktivator se koristi amonijev klorid ili barijev fluorid [7].

Budući je amorfni bor vrlo skup, a ferrobor obzirom na čistoću nije konstantne kvalitete, najčešće korištena i najekonomičnija sredstva se sredstva na bazi bor karbida. Kao aktivator za bor karbid koristi se kalijev, natrijev ili aluminijev klorid, a vrlo dobar aktivator je i boraks [7, 11, 12].

Prednost boriranja u krutom sredstvu u odnosu na ostale konvencionalne postupke boriranja je prvenstveno u tome što se radi o jednostavnom postupku koji ne zahtijeva posebnu opremu. Za ovaj postupak dovoljno je imati komornu peć s mogućnošću ugrijavanja na temperaturu do 1000 °C. Osim toga, troškovi opreme i korištenih sredstava su manji nego kod ostalih

postupaka boriranja, a pri boriranju se ne oslobađaju otrovni plinovi. Nedostatak ovog postupka je u tome što su potrebne visoke temperature da bi se osiguralo kraće vrijeme boriranja. Visoke temperature uzrokuju veću krhkost boridnog sloja (vezano za stvaranje FeB i Fe₂B faza na površini). Osim toga, tu su i troškovi energije za zagrijavanje i držanje na temperaturi, te troškovi odlaganja korištenog praška za boriranje [2].

3.3.2. Boriranje u pasti

Boriranje u pasti provodi se kada je klasično boriranje u krutom sredstvu komplicirano, dugotrajno, skupo ili kad se radi o dijelovima velikih dimenzija kojima nije potrebno borirati cijelu površinu. Kao sredstvo za boriranje koristi se pasta koja se sastoji od 45 % B₃C (granulacije 200 do 240 µm) i 55 % kriolita (Na₃AlF₆, tekući dodatak) ili konvencionalnog praška za boriranje pomiješanog s vezivom (nitroceluloza rastvorena u butil acetatu, vodena otopina metila celuloze ili hidrolizirani etil silikat). Pasta za boriranje nanosi se na dijelove koji će se borirati sve dok osušeni sloj ne postigne debljinu 1 do 2 mm. Nakon toga slijedi grijanje (u pećima, indukcijom ili elektrootporno) na temperaturama 800 do 1000 °C. Grijanje se provodi u zaštitnim atmosferama [8].

3.3.3. Boriranje u kapljevitom sredstvu

Kod ovog postupka dijelovi koji se boriraju uranjaju se u vruće kupke rastaljenih, borom bogatih kapljevina. Te kapljevine obično se sastoje od boraksa i drugih soli (barijevog ili natrijevog). Boriranje u kapljevitom sredstvu se provodi na temperaturama višim od 850 °C. [6].

Postoje tri načina boriranja u kapljevitom sredstvu:

- boriranje u solnim kupkama s elektrolizom
- boriranje u solnim kupkama bez elektrolize
- boriranje u vodenim otopinama s indukcijskim ugrijavanjem [11,12]

Prednost boriranja u kapljevitom sredstvu je što je omogućena cirkulacija rastaljenog sredstva, čime je moguće osigurati jednoliku dobavu bora na svim površinama [2].

Nedostatak je što visoka viskoznost boraksovih taljevina otežava ovaj postupak te što zbog djelovanja rastaljenog boraksa dolazi do korozije aparature. Također, da bi se osigurala niska viskoznost sredstva za boriranje potrebne su visoke temperature, što rezultira češćim stvaranjem dvofaznog FeB / Fe_2B nego kod jednofaznog Fe_2B sloja. Velika potrošnja energije utječe na cijenu postupka. Osim toga dodatne troškove izaziva potreba za odlaganjem potrošenih soli te uklanjanja čvrsto prijanjajućeg „katodnih filma“ koji se stvara na površinama obrađivanih dijelova [6, 11, 12].

3.3.4. Boriranje u plinu

Dijelovi koji se boriraju griju se u peći pri čemu oko njih kruži plin bogat borom. Kao plinovi koji odaju bor mogu se koristiti borovi halogenidi, diboran ili organski spojevi bora poput borovog trimetila i borovog trietila [8, 11, 12].

Prednosti ovog postupka su:

- mogućnost preciznog podešavanja temperature,
- jednolika dobava bora zbog cirkulacije plina,
- nema naknadne obrade zbog uklanjanja nepoželjnih produkata na površini.

Nedostaci postupaka prvenstveno su vezani za korištene plinove koji su zapaljivi, korozivni, otrovni i skupi [2].

Iako je u plinovitom sredstvu predmet mnogih istraživanja, može se reći da ovaj postupak još uvijek nije našao industrijsku primjenu [6, 11, 12].

3.4. Toplinska obrada nakon boriranja

Toplinska obrada nakon boriranja provodi se s ciljem postizanja željenih svojstava jezgre. Pri toplinskoj obradi na temperaturama do $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne dolazi do pada tvrdoće sloja. Za razliku od provođenja toplinske obrade na temperaturama višim od $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ potrebno je zaštititi sloj od

oksidacije. Najbolji način zaštite sloja od oksidacije je provođenjem toplinske obrade u vakuumskim pećima ili u pećima sa zaštitnom atmosferom inertnih plinova [5].

Temperatura austenitizacije određuje se prema vrsti čelika, ali nikako ne smije biti viša od 1050 °C zbog stvaranja eutektoida. Gašenje se, ovisno o vrsti čelika, može provesti na zraku, u ulju ili u solnim kupkama. Gašenje u vodi nije preporučljivo zbog opasnosti od pucanja sloja. U slučaju da se nakon boriranja predmeti poboljšavaju, povećana koncentracija ugljika omogućit će stvaranje martenzitne strukture u difuzijskoj zoni [2].

Ako se postignu velike debljine boridnih slojeva (320 – 350 μm), naknadne toplinske obrade se ne provode zbog opasnosti od pucanja sloja [8].

Ako je prilikom boriranja došlo do stvaranja dvofaznog sloja, naknadnim žarenjem moguće je smanjiti udjel, ili čak u potpunosti ukloniti FeB fazu. Takvo žarenje se provodi u zaštitnim atmosferama ili neutralnim solim kupkama, višesatnim držanjem na temperaturama iznad 800 °C [2].

4. Pregled dosadašnjih istraživanja postupaka boriranja

Da bi se boriranje shvatilo kao potpuno definiran i shvaćen proces važno je ustanoviti način na koji pojedini faktori utječu na boriranje, kako bi se pravilnim izborom postigla željena svojstva boridnog sloja. Na boriranje utječe niz faktora: temperatura i trajanje boriranja, kemijski sastav materijala i sredstva u kojem se boriranje provodi. Činjenica da ne postoji standardizirana metoda mjerenja debljine boridnih slojeva, govori u prilog tome koliko se još treba istraživati.

Boriranje se provodi u krutom, tekućem i plinovitom mediju. Najbolji rezultati boriranja ostvaruju se na nelegiranim i niskolegiranim čelicima. Iako se ono provodi i na visokolegiranim čelicima, ljevovima i legurama na bazi Ni, Co, Ti, W, Mo i sl.

Istraživanje procesa boriranja do sada se svodilo na matematičkom modelu koji opisuje povezanost parametara procesa boriranja s svojstvima boridnog sloja, prvenstveno njegove prosječne debljine. Pritom se premalo istraživala kinetika rasta kompaktnog dijela sloja, te utjecaj nazubljenosti sloja nije dovoljno ispitan. Takva istraživanja bi trebala postati prvenstvena iz dva razloga:

- kompaktni dio sloja glavni je nositelj otpornosti na trošenje,
- nazubljenost sloja je svojstvo koje osigurava dobro prijanjanje sloja za podlogu.

To nas upućuje da utvrdimo postoji li, i kakva je, kvantitativna ovisnost debljine kompaktnog dijela sloja i njegove nazubljenosti o parametrima boriranja i kemijskom sastavu čelika.

Dosadašnja istraživanja postupaka boriranja:

Ispitivanje kinetike nastanka boridnih slojeva

- ispituje se klasičnim ili statističkim metodama

Klasične metode - zakoni difuzije omogućavaju određivanje faktora frekvencije i aktivacijske energije. Te vrijednosti omogućuju nam izračunavanje debljinu boridnog sloja koji će nastati na čeliku na kojem se provodi postupak boriranja u poznatim uvjetima temperature i trajanja boriranja.

Statističke numeričke metode – dobivanje matematičkih modela kojima se u funkcijsku vezu dovode debljina boridnih slojeva s parametrima procesa boriranja.

Analiza ponašanja procesa boriranja

- Ispitivanje tvrdoće i analiza ponašanja boridnih slojeva u različitim uvjetima trošenja (abrazija i adhezija)
- Ispitivanje tvrdoće i analiza ponašanja boridnih slojeva u različitim uvjetima trošenja (abrazija i adhezija)

Analiza ostalih svojstava

- Lomna žilavost, modul elastičnosti, granica razvlačenja i slično

Ispitivanje primjenjivosti postupaka na ostale materijale

- Najmnogobrojnija su istraživanja boriranja na čelicima, ali se neka nova istraživanja bave ispitivanjem boriranja na ostalim materijalima poput ljevova, legura na bazi W, Ti, Ni, Co, Mo i slično [2].

5. Mehanizmi trošenja konstrukcijskih dijelova i alata

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama.

Postoji veliki broj slučajeva trošenja, ali samo su četiri osnovna mehanizma trošenja:

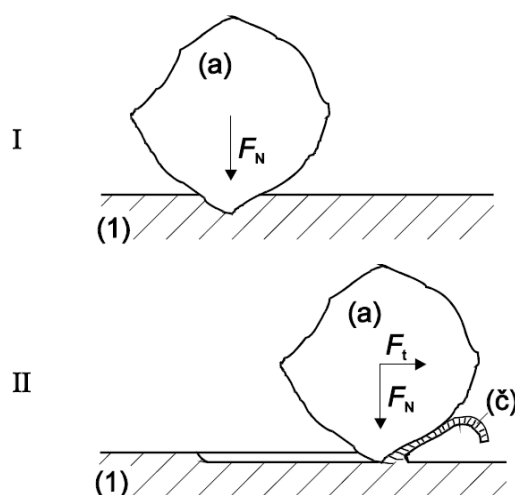
- abrazija,
- adhezija,
- umor površine,
- tribokorozija
- erozija.

Mehanizmi trošenja opisuju se jediničnim događajima. Jedinični događaj je slijed zbivanja koji dovodi do odvajanja jedne čestice trošenja s trošene površine. On uvijek uključuje proces nastajanja pukotina i proces napredovanja pukotina [13].

5.1. Abrazija

Abrazija je trošenje istiskivanjem materijala uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama.

Može se opisati kao mikrorezanje abrazivom nedefinirane geometrije oštrice s dvije faze jediničnog događaja [13].



Slika 10: Jedinični događaj abrazije [13]

Jedinični događaj abrazije prikazan je na slici 10, a sastoji se od dvije faze:

I faza – prodiranje abraziva (a) u površinu materijala (1) pod utjecajem normalne komponente opterećenja F_N .

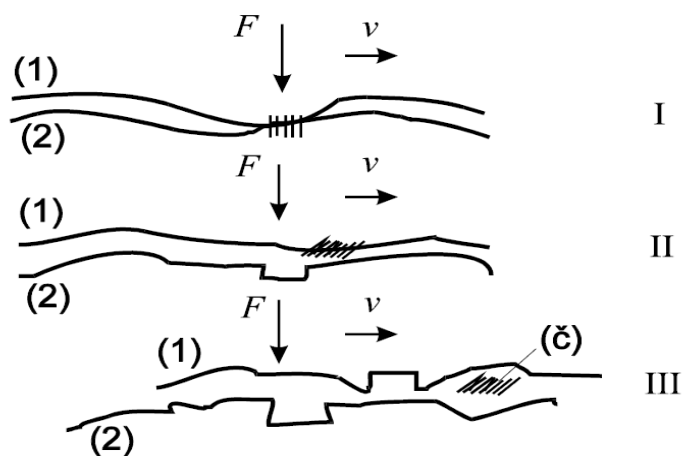
II faza – istiskivanje materijala u obliku čestica trošenja (č) pod utjecajem tangencijalne komponente opterećenja F_t .

Prema rezultatima više istraživanja, odnošenje materijala u dodiru s tri tijela je znatno manje nego u slučaju abrazije dva tijela. Razlog tomu je što čestice abrazije samo oko 10 % vremena provode u odnošenju materijala dok se ostatak vremena kotrljaju u slobodnom međuprostoru.

Otpornost na I fazu mehanizama abrazije (prodiranje abraziva u površinu materijala) određena je s više utjecajnih čimbenika, a najznačajniji je međusobni omjer mikrotvrdoće i abraziva i materijala trošene površine. Na otpornost na II fazu mehanizma abrazije (istiskivanje materijala u obliku čestica trošenja) najutjecajniji čimbenik je način napredovanja pukotine koji općenito može biti duktilni, krhki, umor (površine) [13].

5.2. Adhezija

Adhezijsko trošenje karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju, a zbog procesa zavarivanja krutih faza. Jedinični događaj adhezije može se opisati u tri faze, kao što je prikazano na slici 11 [13].



Slika 11: Jedinični događaj adhezije [13]

Faza I – Nastajanje adhezijskog spoja različitog stupnja jakosti na mjestu dodira izbočina.

Faza II – Raskidanje adhezijskog spoja. Čestica trošenja ostaje spontano "nalijepljena" na jednom članu kliznog para.

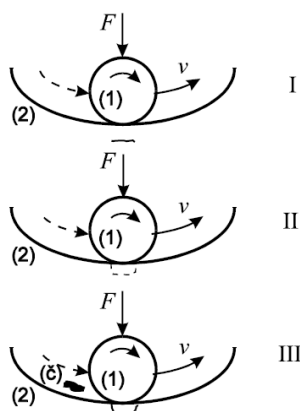
Faza III – Otkidanje čestice (eventualno). Oblik čestice trošenja ovisi o uvjetima, a uglavnom je listićast.

Čestice iščupane s jedne površine ostaju privremeno ili trajno "nalijepljene", odnosno navarene, na drugu kliznu površinu.

Otpornost na adhezijsko trošenje ovisi o sklonosti stvaranju mikrozavarenih spojeva kliznog para i jakosti uspostavljenih adhezijskih veza. Osnovni kriterij za ocjenu otpornosti na adhezijsko trošenje materijala tribopara je njihova tribološka kompatibilnost. Tribološka kompatibilnost je prikladnost za rad u kliznom paru i bolja je za materijale koji nisu sklони mikrozavarivanju u međusobnom dodiru. Suprotna je metalurškoj kompatibilnosti, tj. uzajamnoj topljivosti metala u krutom stanju [13].

5.3. Umor površine

Umor površine je odvajanje čestica s površine uslijed cikličkih promjena naprežanja. Jedinični događaj umora površine s tri faze prikazan je na slici 12 [13].



Slika 12: Jedinični događaj umora površine [13]

Faza I – Stvaranje mikropukotine, redovito ispod površine.

Faza II – Napredovanje mikropukotine.

Faza III – Ispadanje čestice trošenja, obično oblika pločice ili iverka.

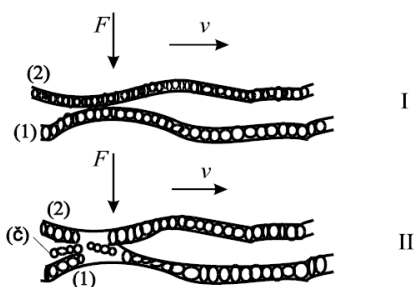
U prvoj fazi nastaje podpovršinska pukotina jer je najveće smično naprezanje kod koncentriranog dodira uvijek ispod same površine. Ovo je tzv. faza inkubacije jer praktički nema nikakvog odvajanja čestica. U drugoj fazi podpovršinska pukotina izbija na površinu. Od toga trenutka iz pukotine redovito izlaze sitne kuglaste čestice. U trećoj fazi jediničnog događaja umora površine dolazi do ispadanja krupne čestice oblika ivera, što na površini ostavlja oštećenje oblika rupice. Zato se ovaj oblik trošenja uobičajeno naziva pitting (rupičenje).

Otpornost na umor površine naziva se i dinamička izdržljivost površine. Ovisi o otporu gibanju dislokacija, a na njega utječe veliki broj čimbenika kao što su podpovršinski koncentratori naprezanja, površinska obilježja, površinske pogreške, diskontinuiteti u geometriji dodira, raspodjela opterećenja u ležaju, elastohidrodinamika, tangencijalne sile [13].

5.4. Tribokorozija

Tribokorozija ili tribokemijsko trošenje je mehanizam trošenja pri kojem prevladavaju kemijske

ili elektrokemijske reakcije materijala s okolišem. Jedinični događaj tribokorozije s dvije faze prikazan je na slici 13 [13].



Slika 13: Jedinični događaj tribokorozije [13]

I – Stvaranje (ili obnavljanje) sloja produkata korozije.

II – Mjestimično razaranje sloja produkata korozije.

Najvažniji čimbenik otpornosti na tribokoroziju je kemijska pasivnost materijala u određenom mediju. Tribokorozija je u pravilu "poželjan" mehanizam trošenja jer slojevi proizvoda korozije zaštićuju metalne površine od neposrednog dodira metal/metal [13].

5.5. Eroziija

Ova vrsta trošenja nastaje uslijed djelovanja djelića fluida (sa ili bez krutih čestica nošenih fluidom) koji velikim brzinama udaraju o površinu tijela. Prikaz trošenja erozijom na slici 14.



Slika 14: Erozijsko trošenje [14]

Jačina erozije najvećim dijelom ovisi o brzini i kutu udara čestica, te njihovoj tvrdoći. Postoje dva osnovna oblika erozije:

a) Eroziija tupoga kuta- gdje se većina energije troši na deformaciju površine. Zaštita od ove vrste trošenja zahtijeva elastični zaštitni sloj, najčešće elastomer.

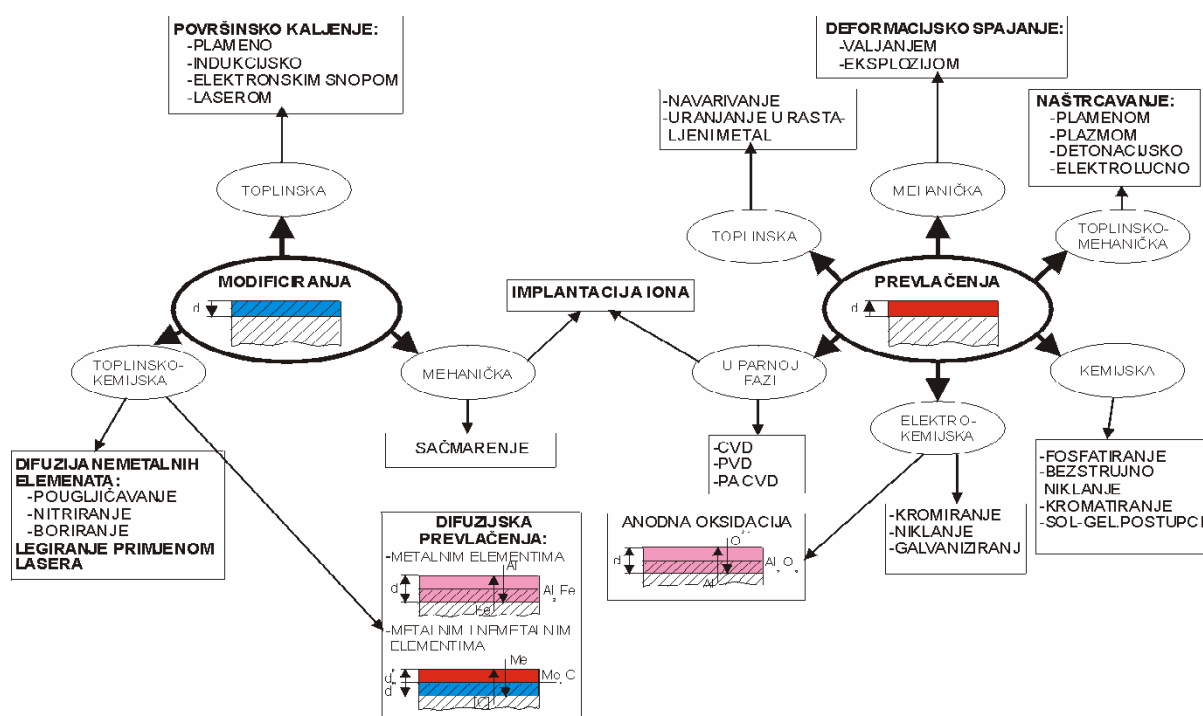
b) Erozija oštrog kuta- proces koji je sličan abraziji i rezanju. Kako bi se smanjila stopa trošenja, potrebna je velika tvrdoća same površine.

Neki od načina smanjenja erozijskog trošenja su:

- eliminacija krutih čestica iz fluida,
- promjena kuta udara fluida o površinu,
- smanjenje relativne brzine fluida,
- izbor pogodnog materijala,
- dodatne izmjene površine materijala u cilju poboljšanja njegovih karakteristika.

6. Postupci površinske obrade materijala

U svrhu postizanja željenih svojstava površine materijala osnovna podjela postupaka površinske obrade materijala je postavljena na temelju osnovnih fizikalnih i kemijskih zahtjeva koji moraju biti zadovoljeni. Stoga se osnovna podjela vrši na postupke modificiranja i postupke prevlačenja površina. Postoje razlike između modificiranja i prevlačenja površina. Kod modificiranja površina novo nastali površinski sloj se od polazne površine širi prema unutrašnjosti materijala. U postupku prevlačenja površinski sloj nastaje na polaznom sloju površine bez napredovanja u unutrašnjost materijala. Cilj površinske obrade je nastajanje novih površinskih slojeva čija se svojstva razlikuju od svojstava početnog materijala u vidu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih čimbenika [1]. Na slici 15 je prikazana podjela postupaka modificiranja i prevlačenja površina.



Slika 15: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [1]

Postupci modificiranja se dijele na:

- ☐ mehaničke,
- ☐ toplinske,
- ☐ toplinsko-kemijske.

Postupci prevlačenja se dijele na:

- ☐ toplinske,
- ☐ mehaničke,
- ☐ toplinsko-mehaničke,
- ☐ kemijske,
- ☐ elektrokemijske,
- ☐ prevlačenje u parnoj fazi.

Uz navedene postupke i osnovnu podjelu postoje još tri skupine postupaka koji se mogu svrstati u postupke modificiranja i prevlačenja a to su:

- ☐ implantacija iona,
- ☐ anodna oksidacija,
- ☐ difuzijsko prevlačenje [1].

6.1. Mehaničko modificiranje površine

Osnovni cilj mehaničkog modificiranja površine je povećanje otpornosti na trošenje. Provodi se unošenjem tlačnih napetosti u površinski sloj obrađivanog materijala što u konačnici izaziva promjene u kristalnoj rešetki obrađivanog materijala. Dolazi do pomicanja i umnožavanja dislokacija koje povećavaju otpornost na trošenje. Najzastupljeniji postupci mehaničkog modificiranja su sačmarenje i valjanje. Sačmarenje se provodi na konstrukcijskim dijelovima kao što su zupčanici u cilju postizanja povišene dinamičke izdržljivosti zupčanika [1].

6.2. Toplinsko modificiranje površine

Provodi se na način da se u površinski sloj strojnog dijela unosi određena toplinska energija. Unošenjem toplinske energije dolazi do površinskog kaljenja površine strojnog dijela. Iznos unesene toplinske energije se odnosi prvenstveno na površinski sloj. Najzastupljeniji procesi površinskog kaljenja su:

- ☐ plameno kaljenje,
- ☐ indukcijsko kaljenje,
- ☐ kaljenje elektronskim snopom,
- ☐ kaljenje laserskim snopom [1].

U slučaju plamenog kaljenja grijanje površine na temperaturu austenitizacije se ostvaruje izgaranjem gorivog plina i kisika u plameniku. Gašenje i hlađenje se provodi pomoću prskalice. Cjelokupni sklop za plameno kaljenje ovisi o radnim dimenzijama i geometrijskom obliku radnog komada.

Kod indukcijskog kaljenja grijanje površine radnog komada na temperaturu austenitizacije se ostvaruje elektromagnetskim poljem induktora koje inducira vrtložne struje u obradku. Odlika indukcijskog kaljenja je puno brže zagrijavanje površine radnog komada na temperaturu austenitizacije, te je i samim time temperatura austenitizacije viša nego kod plamenog kaljenja (temp. austenitizacije se određuje iz TTS dijagrama). Gašenje se provodi prskanjem rashladnim sredstvom pomoću prskalice ili uranjanjem radnog komada u sredstvo za gašenje.

U novije doba sve veću primjenu nalaze postupci kaljenja elektronskim i laserskim snopom. Odlika ovih procesa je postizanje manjih dubina zagrijavanja i zakaljivanja što sam proces čini preciznijim [1].

6.3. Toplinsko-kemijsko modificiranje površine

Unošenjem toplinske energije ali i drugih kemijskih elemenata u površinski sloj mijenja se mikrostruktura, svojstva i kemijski sastav obrađivane površine. Proces se sastoji od unošenja nemetalnih elemenata u površinski sloj obrađivanog materijala mehanizmom difuzije. Upotreba ove metode modificiranja je vrlo raširena u strojarskoj industriji kroz procese pougljičavanja, nitriranja, karbonitriranja, nitrokarburiranja i boriranja. U industriji se najviše upotrebljavaju procesi pougljičavanja i nitriranja koji imaju široku primjenu. Proces karbonitriranja i boriranja se ne koriste u toliko širokoj primjeni [1].

6.4. Toplinsko prevlačenje

Postupak prevlačenja koji nastaje primjenom topline za rastaljivanje metalnog materijala koji potom u procesu kristalizira na površini obrađivanog predmeta. Na taj način se nanose metalni slojevi materijala postupcima navarivanja ili postupcima uranjanja cijelog radnog komada u talinu rastaljenog metala. Cilj provođenja navarivanja je stvaranje novog postojanog sloja na površini radnog komada čija je funkcija smanjenje trošenja osnovnog radnog komada. Ukoliko dođe do trošenja navarenog komada, on se lako može ponovno navariti i na taj način produžiti vijek trajanja radnog komada. U slučaju uranjanja u talinu rastaljenog metala, radni komad se uranja u talinu metala čija je temperatura tališta niža od temperature tališta čelika. Najčešće su to cink i olovo (Zn i Pb) koji se primjenjuju kao zaštita od korozije i kemijskog djelovanja [1].

6.5. Mehaničko prevlačenje

Postupak prevlačenja površina radnog komada primjenom mehaničkog djelovanja u svrhu spajanja dvaju različitih materijala bitno različitih svojstava. Cilj spajanja je postizanje željenih svojstava obrađivanog komada. U najčešćem slučaju to je otpornost na koroziju i kemijska postojanost. Postupci mehaničkog prevlačenja su toplo valjanje ali u novije vrijeme najpoznatiji proces je eksplozijsko spajanje dvaju radnih komada [1].

6.6. Toplinsko-mehaničko prevlačenje

Toplinsko-mehaničko prevlačenje je postupak prevlačenja koji kombinira dva postupka istovremeno. Provodi se na način da se usmjerenom toplinskom energijom rastali dodatni materijal na površini radnog komada a zatim se te iste rastaljenje čestice mehaničkom silom usmjeravaju na površinu radnog komad gdje i kristaliziraju. Postupci toplinsko-mehaničkog prevlačenja su plazmeno naštrcavanja, plameno naštrcavanje, elektrolučno naštrcavanje. Cilj provedbe postupka je poboljšanje korozijske postojanosti obrađivanog predmeta kao i povećanje otpornosti prema kemijskom djelovanju te kemijska postojanost radnog komada u različitim radnim uvjetima. Dodatni materijali prilikom naštrcavanja su razni metali, legure i mješavine keramičkih materijala. Nakon provedenog postupka debljina sloja na radnom komadu je jednolika, ali se isto tako debljina može vrlo lako kontrolirati tijekom izvođenja procesa. Ukoliko dođe do trošenja nanešenog dijela isti se vrlo lako može ponovno obnoviti provedbom procesa [1].

6.7. Kemijsko prevlačenje

Postupak kemijskog prevlačenja se provodi uglavnom sa ciljem povećanja korozijske postojanosti, kemijske postojanosti ali i povećanja otpornosti na trošenje radnog komada. Najzastupljeniji postupci kemijskog prevlačenja su postupci fosfatiranja, bezstrujnog nikljanja, kromatiranja i u novije vrijeme sol-gel postupci. Primjenom navedenih postupaka dobivaju se vrlo velike kvalitete površine obrađivanog komada s izmjerenim tvrdoćama od 500 HV [1].

6.8. Elektrokemijsko prevlačenje

Postupak elektrokemijskog prevlačenja je kombinacija dvaju postupaka u cilju postizanja željenih svojstava obrađivanog komada. Provođenjem postupka povećava se korozijska otpornost radnog komada kao i kemijska postojanost. Postupak kromiranja je jedan od postupaka elektrokemijskog prevlačenja gdje kromirani površinski sloj radnog komada

postigne visoku otpornost prema koroziji, povišenu tvrdoću kao i povišenu otpornost na trošenje. Kao što je to slučaj i kod prethodnih postupaka prevlačenja, istrošeni slojevi su lako mogu ponovno nanositi i obnavljati. [1]

7. Karakterizacija površinskih slojeva

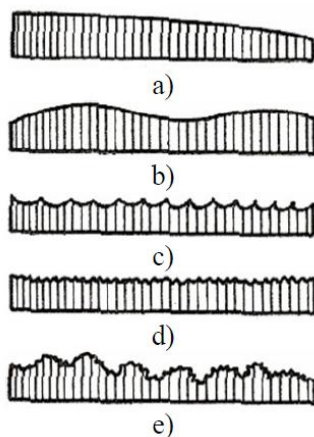
7.1. Topologija i hrapavost površine

Površine krutih materijala koje upotrebljavamo za izradu različitih elemenata strojeva su u geometrijskom smislu redovito neravne ili hrapave u većoj ili manjoj mjeri.

Razlikuju se sljedeće osnovne vrste odstupanja površine:

- makroneravnine – odstupanja od projektirane geometrije i dimenzija proizvoda,
- neparalelnost površina (slika 16.a),
- valovitost (slika 16.b),
- mikroneravnine – posljedica obradnih procesa,
- izbrazdanost (slika 16.c),
- hrapavost (slika 16.d),
- nanoneravnine – geometrijske granice kristalne ili molekularne strukture, nepravilnosti kristalne strukture.

Sva ova odstupanja površine zajedno daju resultantnu površinu (slika 16.e) koja se značajno razlikuje od idealno ravne površine [15].



Slika 16: Osnovne vrste odstupanja površine: a) neparalelnost, b) valovitost, c) izbrazdanost, d) hrapavost, e) resultantna realna površina [15].

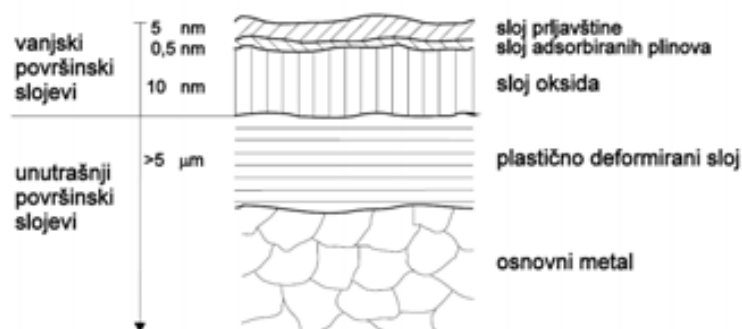
U ispitivanjima topografije površine uobičajeno se mjere parametri hrapavosti površine, koji mogu biti:

- amplitudni (R_p , R_z , R_v , R_t i R_a),
- uzdužni (R_{Sm} , $R_{\Delta q}$),

- krivuljni i srodni (Rmr(c), Abbottova krivulja).

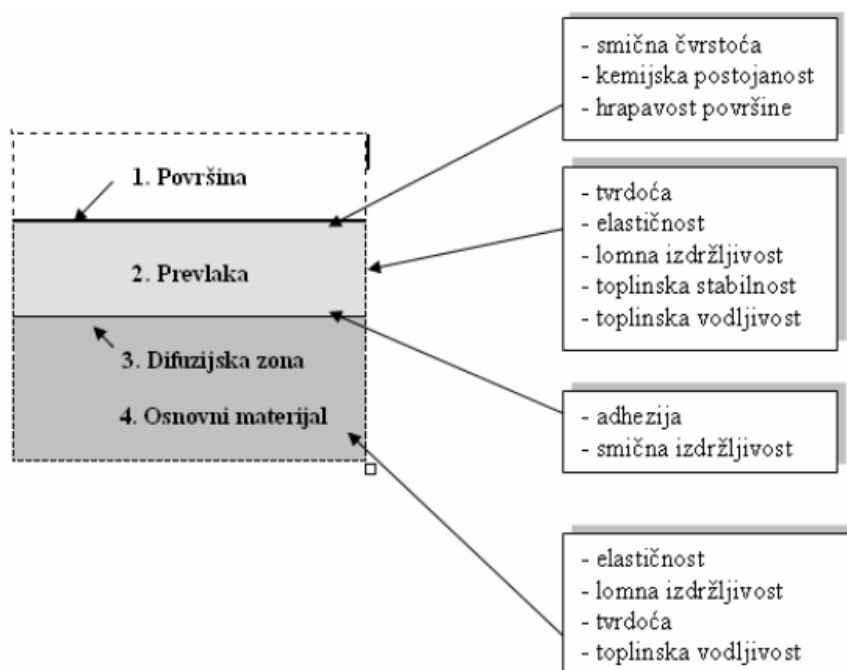
7.2. Struktura i svojstva rubnog sloja

Osim vanjskih, geometrijskih obilježja površina, valja računati i s tim da je struktura površine po dubini slojevita kako se shematski prikazuje na slici 17 [15].



Slika 17: Shmaltz-ov model strukture rubnog sloja bez prevlake [15].

Najvažnija svojstva rubnog sloja prikazana su na slici 18 [15].



Slika 18: Svojstva rubnog sloja [15].

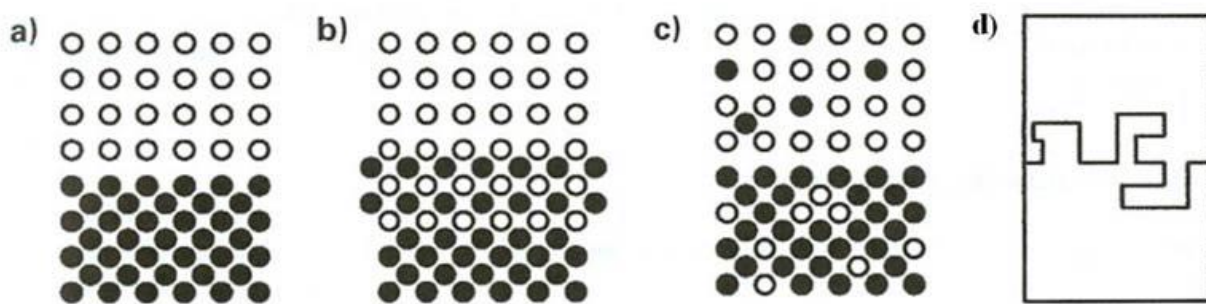
7.3. Adhezivnost sloja

Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine (različitih materijala) drže zajedno uslijed kemijskih ili mehaničkih veza.

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge jesu slijedeći:

- fundamentalna (osnovna) adhezijska veza = suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini,
- termodinamička adhezijska veza = promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga,
- praktična adhezijska veza = sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge, bez obzira na početak loma – mjeri se eksperimentalnim postupcima.

Slika 19 prikazuje nam osnovne vrste granica između prevlake i podloge [15] :



Slika 19: Četiri vrste granica između podloge i prevlake: a) oštra granica, b) kemijski spoj, c) difuzijska granica, d) mehanički spoj [15].

7.4. Kemijski sastav slojeva

GDOES (*Glow discharge optical emission spectrometry*) služi za površinsku analizu kemijskog sastava sloja uzorka. Ova metoda daje kvantitativni prikaz rasporeda elemenata u tankom površinskom sloju na metalnom materijalu. Metodom se određuje kvantitativan sastav i debljina sloja. Prednosti GDOES metode su jednostavna priprema uzorka, brzo vrijeme obrade podataka i relativno visoka osjetljivost [16].

GDOES funkcionira tako da se atomi na površini uzorka rasprše, ioniziraju, pobude, te imitiraju karakteristično svjetlo u plazmi. Za dobivanje plazme koristi se argon. Optički spektrometar detektira svjetlost koju emitira pobuđeni atom. Može detektirati sve elemente uključujući H, C, N, O. [17]

Analiza uzoraka provodi se u Laboratoriju za analizu materijala Zavoda za materijale na uređaju SPECTRUMAT 850 GDS (Leco). Uređaj se vidi na slici 20.



Slika 20: Spectrumat 850 GDS, Leco

7.5. Metode određivanja debljine boridnih slojeva

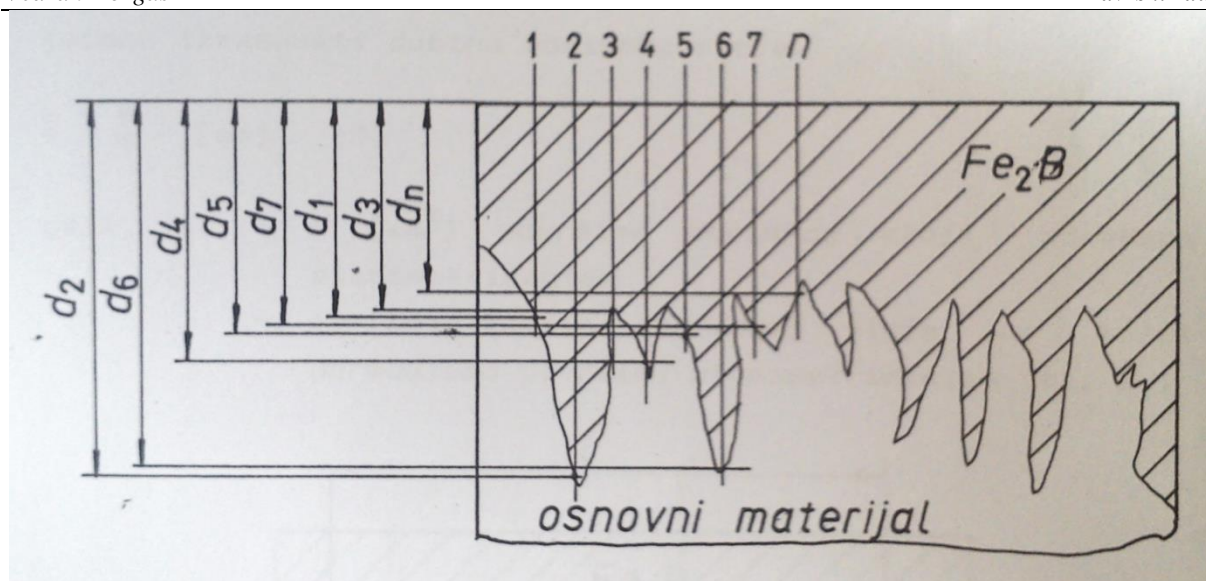
7.5.1. Metalografska metoda

Metalografski pripremljeni poprečno presječen uzorak nagriza se u 2 - % - tnoj otopini dušične kiseline u etanolu ili u pikratnoj otopini koja se sastoji od: 2 g pikratne kiseline i 25 g natrijeva hidroksida otopljenog u 75 cm³ vode. Nagrizanje u pikratnoj otopini primjenjuje se kod više faznih boridnih slojeva (FeB/Fe₂B/osnovni materijal) da se razvije granica faza, što nam omogućuje lakšu identifikaciju nastalih borida, kao i točnije mjerenje debljine pojedinih slojeva. Za mjerenje sekanti d_i možemo koristiti metalografski pripremljen uzorak direktno na mikroskopu uz povećanje 200 ili 500x ili uz pomoć analizatora slike.

Uglavnom se debljine boridnog sloja izražava kao srednja vrijednost dužina sekanti d_i između površine uzorka ili profila boridnih zubiju. Slika 21 prikazuje mjerenje dubine boridnog sloja metalografskom metodom.

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (1)$$

n – broj mjernih sekanti na jednom poprečnom presjeku



Slika 21: Princip mjerenja dubine boridnog sloja metalografskom metodom
Također se može izračunati standardno odstupanje σ_{n-1} mjernih vrijednosti sekanti d_i od srednje vrijednosti dubine \bar{d} .

$$\sigma_{n-1} = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Standardno odstupanje σ_{n-1} uz dovoljno velik broj mjerenja d_i može se promatrati kao mjera stupnja ozubljenja boridnog sloja.

Opisani način mjerenja propisan je DIN 50 950 općenito za metalografsko mjerenje dubine slojeva [20].

7.5.2. Spektrometrijska analiza

Princip optičke emisije spektrometrije je da određeni atomi emitiraju karakterističan spektar kada su u pobuđenom stanju. Mjerenjem intenziteta pojedinih karakterističnih spektralnih linija dobivaju se podaci o masenom udjelu dotičnog elementa u ispitivanom čeliku.

Izbijanje atoma ispitivanog materijala ionima argona u vakuumu naziva se i tinjajuće izbijanje (e. Glow Discharge Source – GDS).

Uz pomoć argona u vakuumu izbijaju se atomi iz površinskih slojeva koji emitiraju određeni spektar koji se analizira u odgovarajućim spektrometrima. Ionsko nagrizanje uzoraka od površine prema jezgri uzorka i istovremeno analiziranje izbijenih atoma provodi se kontinuirano kroz određeno vrijeme. Dubina nagrizanja, a također i analiziranja, proporcionalni su trajanju analize [20].

8. Eksperimentalni dio

Toplinsko – kemijska obrada boriranja izvršena je na uzorcima izrađenim od C45. Temperatura boriranja iznosila je 900 °C, a vrijeme držanja na toj temperaturi 4 sata.

Kao sredstvo za boriranje primijenjen je prašak EKABOR 3.

Nakon provedene toplinsko – kemijske obrade boriranja uzorak je poprečno prerezan i metalografski pripremljen.

8.1. Priprema uzoraka za analizu mikrostrukture

Priprema uzorka kao i samo ispitivanje provedeno je u Laboratoriju za metalografiju Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Za ispitivanje je pripremljen uzorak navedenog materijala, poprečno prerezan uz obilato hlađenje, zatim zaliven u polimernu masu, brušen i poliran, te nakon analize u poliranom stanju nagrižen u 3 % - tnoj otopini HNO₃ – Nital.

8.1.1. Izrezivanje

Izrezivanje uzoraka za ispitivanje izvedeno je na mikrorezalici s abrazivnim diskom „Accutom-2“ proizvođača „Struers“, uz konstantno hlađenje vodom kako bi se izbjegao utjecaj topline na mikrostrukturu materijala koji se priprema za analizu. Na slici 22 prikazan je postupak izrezivanja uzorka na mikro-rezalici.



Slika 22: Prikaz postupka izrezivanja dijela uzorka pile.

8.1.2. Zalijevanje uzorka

Zalijevanje uzorka u polimernu masu izvodi se radi zaštite uzorka i olakšanog rukovanja s uzorkom pri sljedećim fazama pripreme i pri samom ispitivanju.

Zalijevanje se izvodi na pneumatskoj preši Pneumet Press proizvođača Buehler na način da se uzorci stavljaju na čelo klipa preše koji se zatim spusta u kalup koji se puni polimernim prahom, zatim se kalup zatvara, polimerni prah se preša i na kalup se postavlja grijač. Uslijed visokog tlaka i temperature polimerni prah prelazi u prozirnu polimernu masu u kojoj metalni uzorci ostaju zarobljeni, što omogućava lakše rukovanje uzorcima tijekom daljnje pripreme i analize.

Polimerizacija traje 15 min na temperaturi 143°C nakon čega slijedi hlađenje i vađenje iz kalupa. Na slici 23 prikazan je uređaj za kapsuliranje uzoraka.



Slika 23: Prikaz uređaja za kapsuliranje

8.1.3. Brušenje uzorka

Postupak se odvija na način da se prvo brusni papir namoči u vodu tako da može prianjati na rotacionu plohu na kojoj će se vršiti brušenje uzoraka. Brušenje je provedeno brusnim papirom s abrazivnim česticama od silicijevog karbida. Prvi papir koji se koristi ima oznaku P 320. Prilikom brušenja uzorak se kontinuirano hladi vodom kako se ne bi povisila temperatura uzorka i time utjecalo na mikrostrukturu.

U procesu brušenja potrebno je paziti da se površina uzorka ravnomjerno pobrusi. Nakon svakog koraka brušenja uzorak se zakreće za 90° i brusi dok se ne otklone tragovi prethodnog koraka. Također se uzorak mora isprati vodom kako ne bi ostale na površini odvojene čestice od brušenja.

Nakon brusnog papira s oznakom P320 korišteni su brusni papiri oznake P500, P1000, P2000 i brusni papir P4000 kojim postizemo zadovoljavajuću kvalitetu brušene površine. Kod posljednjeg brusnog papira s oznakom P4000, abrazivne čestice su od aluminijevog oksida. Brušenje je provedeno na uređaju Buehler: Phoenix Alpha uz brzinu vrtnje od 300 o/min.

8.1.4. Poliranje uzorka

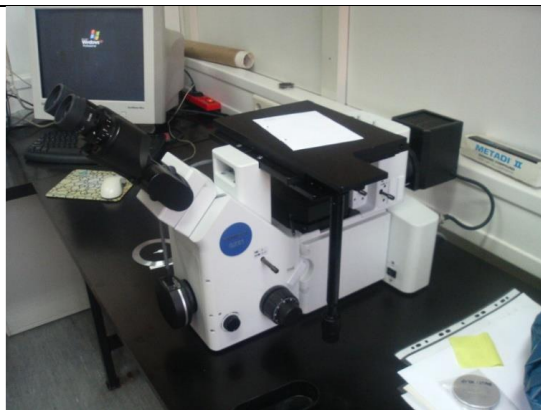
Poliranje je provedeno na uređaju za poliranje „Struers“ DAP-V. Uzorak se štiti od povišenja temperature prilikom poliranja upotrebom lubikanta. Postupak poliranja uzorka proveden je u 2 koraka. U prvom koraku korištena je dijamantna pasta promjera abrazivnih čestica 3 μm na tkanini oznake DAC, dok je u drugom koraku korištena dijamantna pasta promjera abrazivnih čestica 1 μm na tkanini oznake NAP. Postupak poliranja se vrši u trajanju od po 5 minuta nakon čega se uzorci ispiru u vodi. Ispiranjem se skida višak sredstva za poliranje i abrazivne čestice materijala uzorka i mase u koju je uzorak zaliven. Potom se uzorak ispire u etilnom alkoholu da bi se površina očistila od masnoće i brže osušila.

8.1.5. Nagrizanje uzorka

S obzirom na rezultate kemijske analize iz kojih je određen sastav ispitivanog materijala određeno je i sredstvo za nagrizanje. U tu svrhu koristili smo 3 % - tnu otopinu HNO_3 - Nital. Uzorak je bio uronjen u otopinu 2 – 3 sec, a nakon toga u vodu da bi prekinuli kemijsku reakciju.

8.2. Metalografska metoda

Analiza mikrostrukture provedena je na uređaju OLYMPUS GX51, prikazanom na slici 24. S fotografije snimljene mikrostrukture vidljivo je da je boriranjem C45 na temperaturi od 900 $^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 4 sata nastao monofazni boridni sloj Fe_2B .



Slika 24: Svjetlosni mikroskop OLYMPUS GX51

Na slici 25 prikazana je mikrostruktura boridnog sloja čelika C45 povećana 200x.



Slika 25: Mikrostruktura boridnog sloja C45, povećanje 200x

Mjerenjem sekanti d_i vršeno je uz pomoć analizatora slike, a rezultati izmjerenih sekanti d_i dani su u tablici 4. Izračunata dubina boridnog sloja \bar{d} prema (1) iznosi $\bar{d} = 143.9 \mu\text{m}$.

n_i	d_i	n_i	d_i	n_i	d_i	n_i	d_i	\bar{d}	σ_{n-1}
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----------	----------------

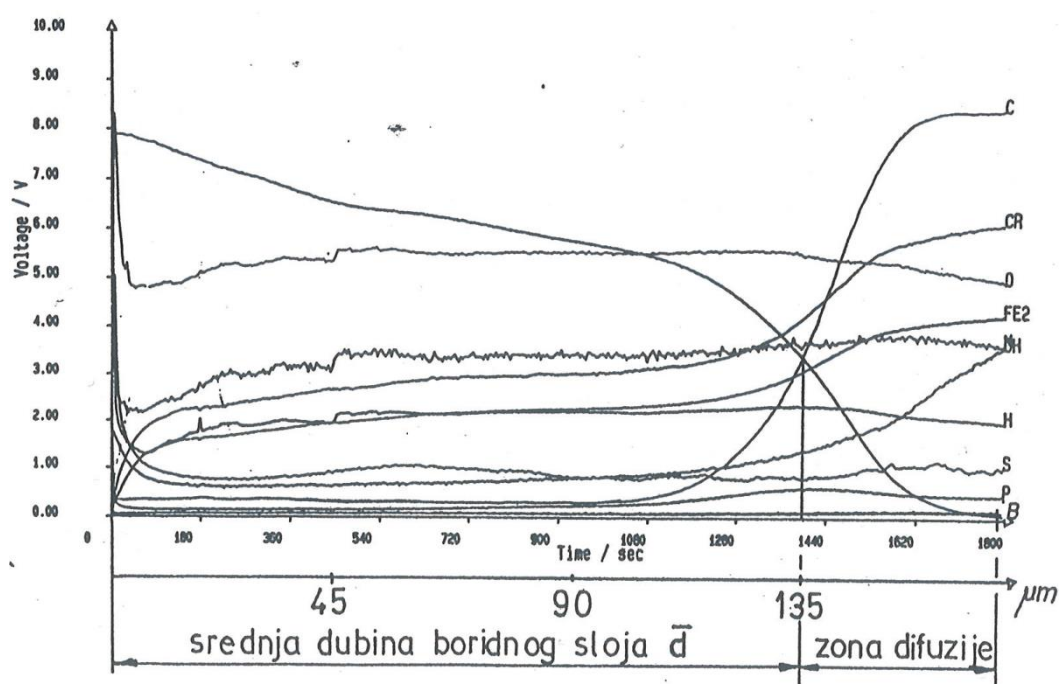
1	129	11	141	21	153	31	135	143.9	12.36
2	132	12	138	22	153	32	162		
3	132	13	132	23	132	33	150		
4	138	14	153	24	141	34	150		
5	135	15	156	25	120	35	147		
6	138	16	156	26	135	36	132		
7	157	17	159	27	120	37	141		
8	132	18	153	28	135	38	150		
9	132	19	147	29	123	39	132		
10	138	20	150	30	126	40	141		

Tablica 4: Rezultati mjerenja dubine boridnog sloja

8.3. Spektrometrijska analiza

Na uzorku C45 koji je bio boriran na temperaturi od 900 °C u trajanju od 4 sata izvršena je također spektrometrijska analiza od površine prema jezgri uzoraka. Ispitivanje je izvršeno na Glow Discharge Spectrometru (LECO GDS – 850) na Zavodu za materijale FSB – a.

Iz dobivenog dijagrama vidljiv je raspored elemenata u boridnom sloju po dubini sloja. Također se iz dijagrama može odrediti dubina boridnog sloja \bar{d} , a i ukupna dubina difuzije bora, odnosno dubina zone difuzije za odgovarajuću brzinu ionskog nagrizanja.



Slika 26: Raspored koncentracija elemenata po dubini boridnog sloja

U dijagramu na slici 26 prikazane su promjene elementarnog sastava s vremenom ionskog nagrivanja. Budući da je brzina ionskog nagrivanja iznosila 100 nm/s izračunata je i prikazana na apscisi i pripadajuća dubina ionskog nagrivanja.

Na temelju ranijih saznanja o mehanizmu stvaranja boridnih slojeva boridni sloj potiskuje ugljik iz površinskog sloja prema unutrašnjosti uzorka.

Pri analizi je obuhvaćena veća površina (promjer anode Ø 3.5 mm) pri čemu je analiziran veći broj zubiju borida različitih dužina. Radi toga se ne dobije oštri prijelaz u koncentraciji nego prosječne koncentracije na odgovarajućim udaljenosti od površine. Iz promjene toka krivulja bora i ugljika procjenjuje se da je dubina boridnog sloja $\bar{d} = 134 \mu\text{m}$.

9. ZAKLJUČAK

U okviru ovog završnog rada provedeno je boriranje čelika C45 pri temperaturi 900 °C pri trajanju od 4 sata. Zbog nemogućnosti nabavke komponenti za miješanje nekomercijalnog sastava praha provedeno je boriranje čelika u sredstvu EKABOR 3.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je nastao monofazni Fe_2B boridni sloj, a primjenom suvremenih metoda kvantifikacije određena je dubina boridnog sloja. Dubina boridnog sloja određena je GDOES metodom, a također i primjenom analizatora slike. Dobivena vrijednost dubine boridnog sloja iznosi $\bar{d} = 134 \mu\text{m}$.

LITERATURA

- [1] M. Stupnišek, B. Matijević, Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Zbornik savjetovanja „Toplinska obrada metala i inženjerstvo površina“, Zagreb, 2000, 53 – 62.
- [2] A. Milinović, Doktorski rad „Istraživanje kinetike nastanka boridnih slojeva na nelegiranim čelicima“, Slavonski Brod, 2010.
- [3] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=8716>
- [4] K. Stewart, Boronizing: protects metals against wear, Advanced Materials & Processes, 1997, 3.
- [5] K. Stewart, Boronizing: protects metals against wear, Advanced Materials & Processes, 1997, 3.
- [6] J. Davis, Ion implantation boriding of α – iron and M2 steel, magistarski rad, Colorado State University, Fort Collins, 1997.
- [7] I. Pantelić, Tehnologija termičke obrade čelika, 2. knjiga Površinske termičke obrade, Radnički univerzitet „Radivoj Ćiripanova“, Novi Sad, 1974.
- [8] A. K. Sinha, Boriding (Boronizing) of Steels, ASM Handbook, Volume 4, Heat Treating, ASM International, 1991.
- [9] E. Atik, U. Yunker, C. Meriç, The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SEA 1010, SEA 1040, D2 and 304 steel, Tribology International, 36 (2003), 2, 310 – 317.
- [10] C. H. Faulkner, Optimizing the boriding process, Advanced Materials & Processes, 1999, 4.
- [11] D. Krumes, Površinske obrade toplinske obrade i inženjerstvo površina, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2004.
- [12] D. Krumes, Utjecaj strukture boridnog sloja na njegova mehanička svojstva, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Zagreb, 1983.
- [13] K. Grilec, V. Ivušić: Tribologija, FSB, Zagreb, 2011.
- [14] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/vrst_tros_hr
- [15] D. Landek; Podloge za vježbe, kolegij Tribologija i inženjerstvo površina, Fakultet Strojarsstva i Brodogradnje, Zagreb 2014/15.

- [16] x-Efimova V., Study in analytical glow discharge spectrometry and its application in materials science", Technische Universität Dresden, Dresden, 2011.
- [17] x-TRIBOTechnic, "Calotester-user's guide", Clichy, 2010
- [18] http://www.lzn-hamburg.de/fileadmin/user_upload/Bilder/Fotos_zT_300_x_300/GX51_01.jpg
- [19] <http://www.kemet.co.uk/uploads/downloads/Calotest.pdf>
- [20] M. Stupnišek, B. Matijević, F. Cajner, Metode ispitivanja dubine boridnih slojeva, Zbornik radova, Suvremeni trendovi proizvodnog strojarstva, Zagreb, svibanj 1992, str. A – 53 – 60

Prilozi

1. CD – R disk